

## 明 細 書

## 感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 従来プリント配線板の製造分野において、エッチング処理又はめっき処理等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物層及びそれに支持体と保護フィルムを用いて得られる感光性エレメントが広く用いられている。

[0003] プリント配線板は、例えば、感光性エレメントを銅張積層基板上にラミネートして、パターン露光した後、露光部以外の部分を現像液で除去する。次に、エッチング処理又はめっき処理を施して、パターンを形成させた後、硬化部分を基板上から剥離除去する方法によって製造されている。

[0004] パターン露光には従来、主として水銀灯が光源として用いられてきた。しかしながら、水銀灯の光には人体に有害な紫外線(波長400nm以下の光)が含まれており、作業の安全性に問題があった。光源として可視光レーザを用いる露光方法もあるが、この方法には可視光に感度を有するレジストが必要とされ、このレジストは暗室又は赤色灯下で取り扱う必要があるなど露光を行う環境に制限がある。

[0005] 上記を鑑み、水銀灯光源等の光源波長365nm以下の光を、フィルタを使用して99.0%以上カットした光がパターン露光に使用されるようになってきた。また、近年、波長400〜415nmの光を発振する、長寿命で高出力な窒化ガリウム系青色レーザ光源が安価に入手可能になり、これもパターン露光の光源として使用されるようになってきた。

[0006] 更に近年、複数のミラーを配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法で露光する方法が提案されている(例えば、非特許文献1参照)。この露光機にも水銀灯光源の波長365nm以下の光を、フ

フィルタを使用して99.5%以上カットした光や、窒化ガリウム系半導体レーザ光源が使用される場合がある。

非特許文献1:エレクトロニクス実装技術2002年6月号(p. 74〜79)

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 従来の感光性エレメントは、波長365nmの光を中心とした水銀灯光源の全波長露光に対応するように設計されている。このため、従来の感光性樹脂組成物層は波長400〜450nmの光に対して光学密度の値(以下、「O. D. 値」と称す)が小さく、十分に光を吸収できないことから光重合を開始できないため、感度が低いという問題がある。特に、水銀灯光源等の光源波長365nm以下の光を90%以上カットした光や波長400〜415nmの光を発振する窒化ガリウム系半導体レーザ光源、青色レーザ光源等を用いた露光光(以下、「波長400〜450nmの光」と称す)の場合、従来の感光性樹脂組成物では感度が低く、解像度が不十分である。

[0008] また、高感度化を達成するためには光重合開始剤の配合量を増加させる必要があるが、この場合、形成されたレジストの断面形状が逆台形になってしまい、これにより、その後のエッチング処理又はめっき処理により形成された配線パターンと露光を行ったパターンとのずれが生じてしまうという問題がある。ここで、上記逆台形とは、レジストの断面形状が台形であり、レジストパターンの幅がその表面から基板界面に向かって小さくなる状態をいう。

[0009] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、特に波長400〜450nmの光による露光に対して感度及び解像度が優れ、現像後のレジストの断面形状が矩形である感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

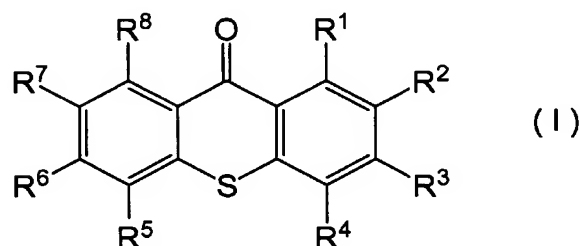
### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らが詳細に検討した結果、特定の波長の光に対して比較的大きな吸収をもつ特定のチオキサントン系化合物を光重合開始剤として用いること、更に、前記チオキサントン系化合物の配合量と感光性樹脂組成物層の膜厚とを調整することが上記目的を達成するために有効であることを見出した。更に検討を行った結果、上記配

合量と上記膜厚の積が所定の範囲を満たす場合に、上記目的を達成可能であることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明は、支持体と、該支持体上に設けられた(A)バインダポリマ、(B)分子内に1つ以上の重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物から構成される感光性樹脂組成物層と、を少なくとも備える感光性エレメントであって、前記感光性樹脂組成物が、前記(C)成分として下記一般式(I)：

[化1]



[上記式(I)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を示す]

で表されるチオキサントン系化合物を含有しており、前記(A)成分及び前記(B)成分の総量100重量部に対する前記チオキサントン系化合物の重量部をP、感光性樹脂組成物層の膜厚をQ[ $\mu\text{m}$ ]、としたときの、PとQとの積であるRが、下記式(1)：

$$25.5 \leq R \leq 79.0 \quad \cdots (1)$$

の条件を満たすことを特徴とする感光性エレメントに関する。

[0012] また、本発明は、上記(A)バインダポリマの重量平均分子量が5,000～300,000である感光性エレメントに関する。

[0013] また、本発明は、上記(B)光重合性化合物がビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物を必須成分とする感光性エレメントに関する。

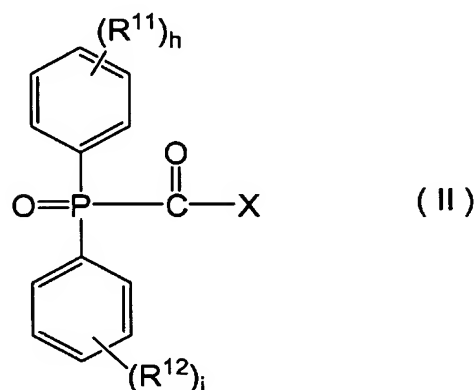
[0014] また、本発明は、上記(B)光重合性化合物が分子内に1つのエチレン性不飽和結合を有する化合物及び分子内に2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物を必須成分とする感光性エレメントに関する。

[0015] また、本発明は、(C)光重合開始剤が2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体を含

む感光性エレメントに関する。

[0016] また、本発明は、(C) 光重合開始剤が下記一般式(II)：

[化2]

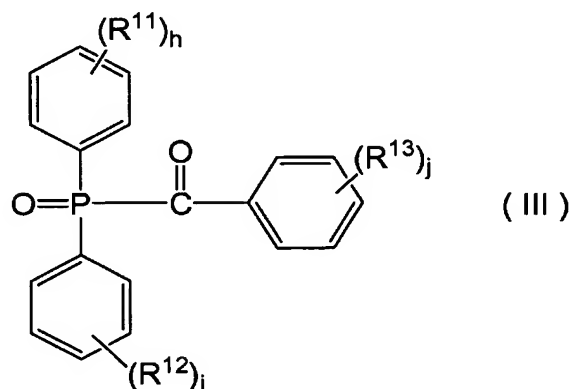


[上記式(II)中、X、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>はそれぞれ独立に1価の有機基を示し、h及びiはそれぞれ独立に0～5の整数を示す。]

で表されるアシルフォスフィンオキサイド化合物を含む感光性エレメントに関する。

[0017] また、本発明は、前記一般式(II)で表されるアシルフォスフィンオキサイド化合物が下記一般式(III)：

[化3]



[上記式(III)中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>はそれぞれ独立に1価の有機基を示し、h、i及びjはそれぞれ独立に0～5の整数を示す。]

で表されるアシルフォスフィンオキサイド化合物である感光性エレメントに関する。

[0018] また、本発明は、Rが下記式(2)の条件を満たす感光性エレメントに関する。

$$28.0 \leq R \leq 77.0 \quad \dots (2)$$

[0019] また、本発明は、Rが下記式(3)の条件を満たす感光性エレメントに関する。

$$31.2 \leq R \leq 75.0 \quad \dots (3)$$

[0020] また、本発明は、光源の発振スペクトルにおける波長400nm～450nmの面積積分強度aが、波長300nm以上400nm未満の面積積分強度bの10倍以上である光により露光される感光性エレメントに関する。

[0021] また、本発明は、波長400～415nmの光により露光される感光性エレメントに関する。

[0022] また、本発明は、窒化ガリウム系半導体レーザから発せられる光により露光される感光性エレメントに関する。

[0023] また、本発明は、青色レーザから発せられる光により露光される感光性エレメントに関する。

[0024] また、本発明は、光源が発する波長365nm以下の光を、90%以上カットした光により露光される感光性エレメントに関する。

[0025] また、本発明は、複数のミラーを配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法で露光される感光性エレメントに関する。

[0026] また、本発明は、回路形成用基板上に、感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を積層する積層工程と、前記感光性樹脂組成物層の所定部分に光を照射して露光部を形成させる露光工程と、前記感光性樹脂組成物層の前記露光部以外の部分を除去する現像工程と、を少なくとも備えることを特徴とするレジストパターンの形成方法に関する。

[0027] また、本発明は、上記レジストパターンの形成方法によりレジストパターンの形成された回路形成用基板を、エッチング処理又はめっき処理することを特徴とするプリント配線板の製造方法に関する。

### 発明の効果

[0028] 本発明の感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法は、特に波長400～450nmの光による露光に対して感度及び解像度に優れ、

現像後のレジストの断面形状が矩形である。

#### 図面の簡単な説明

- [0029] [図1]本発明の感光性エレメントの好適な一実施形態を示す模式断面図である。  
[図2]本発明の感光性エレメントの好適な他の実施形態を示す模式断面図である。  
[図3]水銀灯光源の発振スペクトル図である。  
[図4]フィルタを使用した水銀灯光源の発振スペクトル図である。

#### 符号の説明

- [0030] 1…感光性エレメント、11…支持体、12…感光性樹脂組成物層、13…保護フィルム。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0031] 以下、場合により図面を参照して、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明における(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、(メタ)アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味する。
- [0032] 図1は、本発明の感光性エレメントの好適な一実施形態を示す模式断面図である。本発明の感光性エレメント1は、支持体11と、該支持体11上に設けられた感光性樹脂組成物から構成される感光性樹脂組成物層12と、を少なくとも備えるものである。
- [0033] 上記感光性樹脂組成物層12を形成する感光性樹脂組成物は、(A)バインダポリマ、(B)分子内に1つ以上の重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有する。
- [0034] 上記(A)バインダポリマとしては、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。アルカリ現像性の見地からは、アクリル系樹脂が好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。
- [0035] 上記(A)バインダポリマは、例えば、重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記重合性単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン等の重合可能なスチ

レン誘導体、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル-*n*-ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、 $\alpha$ -ブromo(メタ)アクリル酸、 $\alpha$ -クロル(メタ)アクリル酸、 $\beta$ -フリル(メタ)アクリル酸、 $\beta$ -スチリル(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマル酸、ケイ皮酸、 $\alpha$ -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0036] 上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、これらの構造異性体等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0037] 上記(A)バインダポリマは、アルカリ現像性の見地から、カルボキシル基を含有させることが好ましく、例えば、カルボキシル基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記カルボキシル基を有する重合性単量体としては、メタクリル酸が好ましい。

[0038] また、上記(A)バインダポリマは、スチレン又はスチレン誘導体を重合性単量体として含有させることが好ましい。スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として密着性及び剥離特性を共に良好にするには、全共重合成分に対して3〜30重量%であることが好ましく、4〜28重量%であることがより好ましく、5〜27重量%であることが特に好ましい。この共重合割合が3重量%未満では密着性が劣る傾向があり、30重量%を超えると剥離片が大きくなり、剥離時間が長くなる傾向がある。

[0039] 上記(A)バインダポリマの分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、1.0〜3.0であることが好ましく、1.0〜2.0であることがより好ましい。分散度が3.0を超え

ると密着性及び解像度が低下する傾向がある。但し、本実施形態における重量平均分子量及び数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算した値を使用したものである。

- [0040] 上記(A)バインダポリマの重量平均分子量は、5,000〜300,000であることが好ましく、40,000〜150,000であることがより好ましい。この重量平均分子量が5,000未満では光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向があり、300,000を超えると現像時間が長くなる傾向がある。
- [0041] 上記(A)バインダポリマの酸価は、30〜200mgKOH/gであることが好ましく、45〜150mgKOH/gであることがより好ましい。この酸価が30mgKOH/g未満では現像時間が長くなる傾向があり、200mgKOH/gを超えると光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向がある。また、現像工程として溶剤現像を行う場合は、カルボキシル基を有する重合性単量体を少量に調製することが好ましい。
- [0042] また、必要に応じて上記(A)バインダポリマは感光性基を有していてもよい。
- [0043] これらのバインダポリマは単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。2種類以上を組み合わせで使用する場合のバインダポリマとしては、例えば、異なる共重合成分からなる2種類以上のバインダポリマ、異なる重量平均分子量の2種類以上のバインダポリマ、異なる分散度の2種類以上のバインダポリマ等が挙げられる。また、特開平11-327137号公報記載のマルチモード分子量分布を有するポリマを使用することもできる。
- [0044] 前記(B)分子内に1つ以上の重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、グリシジル基含有化合物に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等のウレタンモノマー、ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート、フタル酸系化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。耐めつき性及び密着性の観点から、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物又は分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物を必須成分とすることが好



ましい。また、分子内に1つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物と、分子内に2つ以上の重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物とを組み合わせ使用することが、感度及び解像度を向上させることが可能となり好ましい。

[0045] 上記多価アルコールに $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2〜14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2〜14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレン基の数が2〜14でありプロピレン基の数が2〜14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO, PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。上記において、EOはエチレンオキシドを示し、EO変性された化合物はエチレンオキシド基のブロック構造を有するものである。また、POはプロピレンオキシドを示し、PO変性された化合物はプロピレンオキシド基のブロック構造を有するものである。

[0046] 上記ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリブトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。上記2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシトリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘプタエトキシ

シ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシオクタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシノナエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシウンデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシドデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシトリデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサデカエトキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。また、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業(株)製、製品名)として商業的に入手可能であり、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-1300(新中村化学工業(株)製、製品名)として商業的に入手可能である。上記2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン及び2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンの1分子内のエチレンオキサイド基の数は4-20であることが好ましく、8-15であることがより好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

- [0047] 上記分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、 $\beta$ 位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとジイソシアネート化合物(イソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等)との付加反応物、トリス((メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、EO, PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、UA-11(新中村化学工業(株)製、製品名)が挙げられる。また、EO, PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、UA-13(新中村化学工業(株)製、製品名)が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

- [0048] 上記ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレートとしては、例えば、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシアクリレ

ート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘプタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシデカエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシウンデカエチレンオキシアクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0049] 上記フタル酸系化合物としては、例えば、 $\gamma$ -クロロ- $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -(メタ)アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、 $\beta$ -ヒドロキシアルキル- $\beta'$ -(メタ)アクリロイルオキシアルキル- $\alpha$ -フタレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0050] 前記(C)光重合開始剤としては、前記一般式(I)で表されるチオキサントン系化合物を必須成分とする。上記チオキサントン系化合物は上記(A)成分及び上記(B)成分の総量100重量部に対してP重量部用いられる。前記一般式(I)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を示す。前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、塩素原子であることが好ましい。上記炭化水素基としては、例えば、炭素数1〜3のアルキル基、炭素数1〜3のアルケニル基等が好ましく挙げられる。上記炭素数1〜3のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、エチル基であることが好ましい。上記炭素数1〜3のアルケニル基としては、例えば、エテニル基、プロペニル基等が挙げられる。また、上記チオキサントン系化合物としては、 $R^2$ 及び $R^4$ が共にエチル基である化合物、 $R^2$ 又は $R^4$ のいずれかがイソプロピル基である化合物、 $R^2$ 及び $R^4$ が共に塩素原子である化合物、 $R^2$ が塩素原子である化合物が好ましく、 $R^2$ 及び $R^4$ が共にエチル基である化合物がより好ましく、例えば、2, 4-ジクロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等が挙げられる。上記チオキサントン系化合物を光重合開始剤として添加した場合、イエロー光下での保存安定性が良好となる。

[0051] 上記配合量Pは、感光性樹脂組成物層の膜厚Q[ $\mu$ m]との積Rが下記式(1)の条件

$$25.5 \leq R \leq 79.0 \quad \dots (1)$$

を満たすように適宜選択される。Rが上記式(1)の条件を満たす場合、得られる感光性エレメントは感度及び解像度が優れ、現像後のレジストの断面形状が矩形となる。なお、上記Rとしては、77.0以下であることが好ましく、75.0以下であることがより好ましく、72.0以下であることがさらに好ましく、69.6以下であることが特に好ましく、68.4以下であることが極めて好ましい。また、上記Rとしては、28.0以上であることが好ましく、30.0以上であることがより好ましく、31.2以上であることがさらに好ましく、32.4以上であることが特に好ましい。

[0052] また、上記Rは、下記式(2)の条件:

$$28.0 \leq R \leq 77.0 \quad \dots (2)$$

を満たすことがより好ましく、下記式(3)の条件:

$$31.2 \leq R \leq 75.0 \quad \dots (3)$$

を満たすことが特に好ましい。

[0053] 上記Rが25.5未満では波長400〜450nmの光に対する感光性樹脂組成物層のO.D.値が小さく、十分に光を吸収できないため、感度が低くなり、Rが79.0を超えると上記O.D.値が高く、感度は高いものの、底部まで光が到達しにくくなるため底部の硬化性が悪くなり、現像後のレジストの断面形状が逆台形になったり、解像度が悪くなったりする。

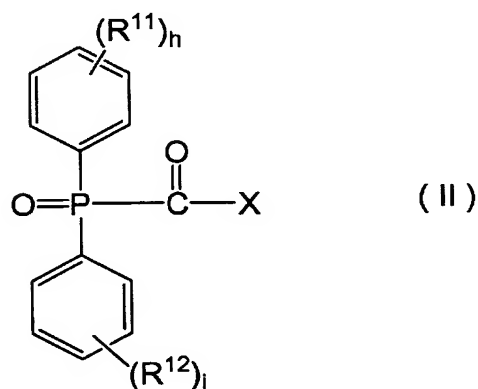
[0054] また、Rが上記式(1)の条件を満たす場合、特に波長405nmの光に対する上記O.D.値は0.24〜0.65であることが好ましく、0.26〜0.62であることがより好ましい。上記O.D.値が上記範囲内の場合、感光性エレメントは十分な感度及び解像度を得ることができ、現像後のレジストの断面形状が矩形となる。上記O.D.値が0.24未満では重合反応をするために十分な光を吸収できないため、感度が低くなる傾向があり、前記O.D.値が0.65を超えると感度は高いものの、底部まで光が到達しにくくなるため底部の硬化性が悪くなり、現像後のレジストの断面形状が逆台形になったり、解像度が悪くなったりする傾向がある。

[0055] 本発明における感光性樹脂組成物には前記チオキサントン系化合物以外の光重合開始剤を含有させることができる。それらの例としては、例えば、ベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 2-メチル-

1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、アシルフォスフィンオキサイド化合物を加えることができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。これらの中で、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体は、密着性及び感度を向上させることが可能となり好ましい。また、2つの2, 4, 5-トリアリールイミダゾールのアリール基の置換基は同一で対象な化合物を与えてもよいし、相違して非対称な化合物を与えてもよい。

[0056] また、チオキサントン系化合物と併用する光重合開始剤としては、上記の中でも、下記一般式(II)で表されるアシルフォスフィンオキサイド化合物が特に好ましい。

[0057] [化4]



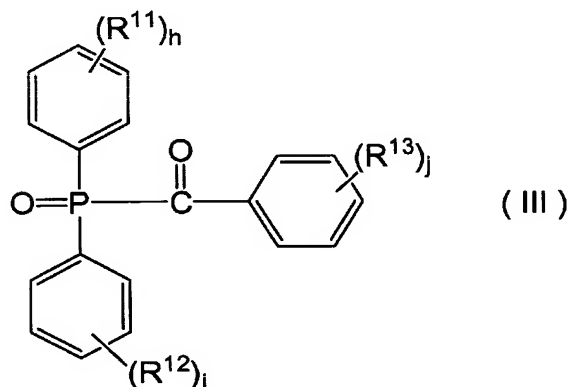
[0058] 上記式(II)中、X、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>はそれぞれ独立に1価の有機基を示し、h及びiはそれぞれ独立に0～5の整数を示す。ここで、1価の有機基R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>としては、炭化水素基が好ましく、炭素数1～20の炭化水素基がより好ましい。かかる炭化水素基と

しては、アルキル基が好ましく、炭素数1〜20のアルキル基がより好ましく、炭素数1〜5のアルキル基がより好ましい。

[0059] また、1価の有機基Xとしては、置換若しくは未置換の炭化水素基、カルボキシル基、アルコキシ基、又はこれらを組み合わせて得られる1価の置換基が挙げられる。かかる置換又は未置換の炭化水素基(好ましい炭素数は1〜30)としては、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアルキル基、置換又は未置換のアルケニル基等が挙げられ、これらの中でも置換又は未置換のアリール基が好ましい。また、かかる置換又は未置換の炭化水素基における置換基としてはアルキル基、カルボキシル基、アルコキシ基等が挙げられるが、これらの中でもアルキル基が好ましく、炭素数1〜5のアルキル基がより好ましい。

[0060] 上記一般式(II)で表されるアシルフォスフィンオキサイド化合物としては、下記一般式(III)で表されるアシルフォスフィンオキサイド化合物が好ましい。

[0061] [化5]



[0062] 上記式(III)中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ はそれぞれ独立に1価の有機基を示し、 $h$ 、 $i$ 及び $j$ はそれぞれ独立に0〜5の整数を示す。ここで、1価の有機基 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ としては、炭化水素基が好ましく、炭素数1〜20の炭化水素基がより好ましい。かかる炭化水素基としては、アルキル基が好ましく、炭素数1〜20のアルキル基がより好ましく、炭素数1〜5のアルキル基がより好ましい。また、 $h$ 、 $i$ 及び $j$ の組み合わせとしては、 $h$ が0、 $i$ が0、 $j$ が3であることが好ましい。

[0063] 上記一般式(III)で表されるアシルフォスフィンオキサイド化合物として、具体的には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルルージフェニルーフオスフィンオキサイド等が挙げられ

る。

[0064] なお、チオキサントン系化合物に上記一般式(II)で表されるアシルフォスフィンオキサイド化合物が併用される場合には、上記Rは、25.5～95.5の範囲に選択されてもよい。この場合には、上記Rとしては、90.0以下であることが好ましく、75.0以下であることがより好ましく、72.0以下であることがさらに好ましく、69.6以下であることが特に好ましく、68.4以下であることが極めて好ましい。また、上記Rとしては、30.0以上であることが好ましく、31.2以上であることがより好ましく、32.4以上であることがさらに好ましく、32.5以上であることが特に好ましい。

[0065] 次に、感光性樹脂組成物における各成分の含有量について説明する。

[0066] 前記(A)成分の含有量は、前記(A)成分及び前記(B)成分の総量100重量部に対して、40～80重量部であることが好ましく、45～70重量部であることがより好ましい。この含有量が40重量部未満では光硬化したレジストが脆くなり易く、感光性エレメントを形成する場合に塗膜性が劣る傾向があり、80重量部を超えると感度が不十分となる傾向がある。

[0067] 前記(B)成分の含有量は、前記(A)成分及び前記(B)成分の総量100重量部に対して、20～60重量部であることが好ましく、30～55重量部であることがより好ましい。この含有量が20重量部未満では感度が不十分となる傾向があり、60重量部を超えるとレジストが脆くなる傾向がある。

[0068] 前記(C)成分の含有量は、前記(A)成分及び前記(B)成分の総量100重量部に対して、0.1～20重量部であることが好ましく、0.2～10重量部であることがより好ましい。この含有量が0.1重量部未満では感度が不十分となる傾向があり、20重量部を超えると露光の際に組成物の表面での吸収が増大して内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

[0069] 本発明における感光性樹脂組成物には、必要に応じて、例えば、分子内に少なくとも1つのカチオン重合可能な環状エーテル基を有する光重合性化合物(オキセタン化合物等)、カチオン重合開始剤、マラカイトグリーン等の染料、トリブロモメチルフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与

剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤などを、前記(A)成分及び前記(B)成分の総量100重量部に対して、各々0.01〜20重量部程度含有させることができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

- [0070] 上記感光性樹脂組成物は、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N, N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分30〜60重量%程度の溶液として塗布することができる。
- [0071] また、感光性樹脂組成物層の膜厚は、乾燥後の厚みで1〜100  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5〜60  $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、10〜50  $\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。この膜厚が1  $\mu\text{m}$ 未満では工業的に塗工困難な傾向があり、100  $\mu\text{m}$ を超えると本発明の効果が小さくなり、密着性及び解像度が低下する傾向がある。
- [0072] 図1に示すように、本発明の感光性エレメント1は、支持体11と、該支持体11上に設けられた感光性樹脂組成物から構成される感光性樹脂組成物層12と、を少なくとも備えればよい。しかしながら、図2に示すように更に、感光性樹脂組成物層12において支持体11と接触している面とは反対側の面上に、保護フィルム13を備えてもよい。
- [0073] 支持体(支持フィルム)11としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の重合体フィルムなどを用いることができる。保護フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムを用いることができる。
- [0074] 上記重合体フィルムの厚みは、1〜100  $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。保護フィルム13としては、感光性樹脂組成物層12及び支持体11の接着力よりも、感光性樹脂組成物層12及び保護フィルム13の接着力の方が小さいものが好ましく、また、低フィッシュアイのフィルムが好ましい。
- [0075] また、重合体フィルムの上に、例えば、クッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等の中間層や保護層を有するものを支持体として使用してもよい。
- [0076] 上記感光性エレメントは、例えば、支持体上に感光性樹脂組成物を塗布、乾燥す



ることにより得ることができる。上記塗布は、例えば、ロールコータ、コンマコータ、グラビアコータ、エアークナイフコータ、ダイコータ、バーコータ等の公知の方法で行うことができる。また、乾燥は、70〜150℃、5〜30分間程度で行うことができる。また、感光性樹脂組成物層中の残存有機溶剂量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する点から、2重量%以下とすることが好ましい。

- [0077] 上記感光性エレメントは、例えば、そのまま又は感光性樹脂組成物層において支持体と接触している面とは反対側の面上に保護フィルムを更に積層して円筒状の巻芯に巻きとって貯蔵することができる。なお、この際支持体が1番外側になるように巻き取られることが好ましい。巻芯に巻き取られたロール状の感光性エレメントロールの端面には、端面保護の見地から端面セパレータを設置することが好ましく、耐エッジフュージョンの見地から防湿端面セパレータを設置することが好ましい。また、梱包方法として、透湿性の小さいブラックシートに包んで包装することが好ましい。
- [0078] 上記巻芯としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂（アクリロニトリル−ブタジエーン−スチレン共重合体）等のプラスチックなどが挙げられる。
- [0079] 上記感光性エレメントを用いたレジストパターン形成方法は、感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を回路形成用基板上に積層する積層工程と、前記感光性樹脂組成物層の所定部分に光を照射して露光部を形成させる露光工程と、前記感光性樹脂組成物層の前記露光部以外の部分を除去する現像工程と、を少なくとも備えるものである。
- [0080] 上記積層工程における前記感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を回路形成用基板上に積層する方法としては、例えば、保護フィルムが存在している場合には保護フィルムを除去後、感光性樹脂組成物層を70〜130℃程度に加熱しながら回路形成用基板に0.1〜1MPa程度（1〜10kgf/cm<sup>2</sup>程度）の圧力で圧着することにより積層する方法等が挙げられる。なお、上記積層条件には特に制限はなく、減圧下で積層することも可能である。積層される表面は、通常金属面であるが、特に制限はない。
- [0081] 上記露光工程における上記積層が完了した感光性樹脂組成物層の所定部分に光

を照射して露光部を形成させる方法としては、例えば、マスクパターンを介して行うマスク露光法や、レーザ直接描画露光法、 $13\sim 17\mu\text{m}$ 角程度のミラーを48万～80万个程度配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法で露光する方法などが挙げられる。支持体が遮光性である場合には、支持体を除去した後に感光性樹脂組成物層に光を照射する。

[0082]  $13\sim 17\mu\text{m}$ 角程度のミラーを48万～80万个程度配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法で露光する方法は、例えば、テキサス インスツルメンツ社の「デジタルライトプロセッシング」露光法(DLP(Digital Light Processing))、ペンタックス社の「データ・ダイレクト・イメージング・システム」、BALL Conductor社の「マスクレス リソグラフィ システム(Maskless Lithography System)」等と呼ばれる。前記直接描画法の核となる機能を果たす配列されたミラーは、例えば、「マイクロミラー・アレイ」、「2次元表示素子」、「DMD(Digital Mirror Device)」等と呼ばれる。

[0083] 上記光の光源としては、紫外線、可視光等を有効に放射する公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、Arイオンレーザ、半導体レーザ等が用いられる。なお、本発明において、上記光源の光としては、波長 $400\sim 450\text{nm}$ の光を照射することが好ましく、波長 $400\sim 415\text{nm}$ の光がより好ましい。水銀灯のように波長 $365\text{nm}$ 以下の光を多く発する光源を露光光とする場合、波長 $365\text{nm}$ 以下の光をフィルタを使用して90%以上カットして光を照射することが好ましく、99.0%以上カットすることがより好ましく、99.5%以上カットすることが特に好ましい。波長 $365\text{nm}$ 以下の光をカットするフィルタとしては、例えば、シグマ光機社製シャープカットフィルタSCF-100S-39L等を用いることができる。また、光源としては、レーザを用いることが好ましく、半導体レーザダイオードを用いることがより好ましく、窒化ガリウム系半導体レーザ及び青色レーザを用いることが特に好ましい。青色レーザとしては、窒化ガリウム系青色レーザが好ましい。更に、レーザ光源を露光光とする場合、波長 $400\sim 450\text{nm}$ の光を照射することが好ましく、波長 $400\sim 415\text{nm}$ の光がより好ましく、波長 $405\text{nm}$ の光が特に好ましい。また、 $13\sim 17\mu\text{m}$ 角程度のミラーを48万～80万个程度配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更する

ことにより、露光光が画像状になる直接描画法で露光する方法は波長400〜450nmの光により行われることが好ましく、波長400〜415nmの光がより好ましく、波長400〜410nmの光が特に好ましい。

[0084] また、上記に例示した光源の光として、光源の発振スペクトルにおける波長400nm〜450nmの面積積分強度aが、波長300nm以上400nm未満の面積積分強度bの10倍以上である光を照射することも好ましい。図3は、水銀灯光源の発振スペクトル図である。水銀灯を光源としてそのまま露光した場合、図3のように発せれる光の波長領域は広く、波長365nmの光(i線)を中心とした人体に有害な紫外線である波長400nm未満の光が照射されてしまう。そこで、図4のようにカットフィルタを用いて、人体に有害な紫外線である波長300nm以上400nm未満の発振スペクトルの面積積分強度をbとし、照射される波長400〜450nmの光の面積積分強度をaとしたときに、aがbの10倍以上となるようカットすることが好ましい。ここで、図4は、フィルタを使用した水銀灯光源の発振スペクトル図である。

[0085] 上記現像工程における感光性樹脂組成物層の上記露光部以外の部分を除去する方法としては、例えば、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の現像液によるウェット現像、ドライ現像等で露光部以外の部分を除去して現像する方法等が挙げられる。これによりレジストパターンが形成される。上記アルカリ性水溶液としては、例えば、0.1〜5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1〜5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1〜5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1〜5重量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が挙げられる。上記アルカリ性水溶液のpHは9〜11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を混入させてもよい。

[0086] 上記現像の方式としては、例えば、ディップ方式、スプレー方式、ブラッシング方式、スラッピング方式等が挙げられる。

[0087] 現像後の処理として、必要に応じて60〜250℃程度の加熱又は0.2〜10J/cm<sup>2</sup>程度の露光を行うことによりレジストパターンを更に硬化して用いてもよい。

- [0088] 上記レジストパターンの形成方法は、上記感光性エレメントを用いることから良好な露光及び現像が可能となり、感度及び解像度に優れ、目的とするレジスト形状が得られるレジストパターンの形成方法が可能となる。
- [0089] 上記感光性エレメントを用いたプリント配線板の製造方法は、上記レジストパターンの形成方法により形成されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の表面を、エッチング処理又はめっき処理するものである。金属面をエッチングするときには、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液等を用いることができる。上記めっき方法としては、例えば、銅めっき、はんだめっき、ニッケルめっき、金めっき等がある。
- [0090] 次に、上記レジストパターンは、例えば、現像に用いたアルカリ性水溶液より更に強アルカリ性の水溶液で剥離することができる。上記強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1〜10重量%水酸化ナトリウム水溶液、1〜10重量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。剥離方式としては、例えば、浸漬方式、スプレー方式等が挙げられる。また、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板でもよく、小径スルーホールを有していてもよい。
- [0091] 上記プリント配線板の製造方法は、上記レジストパターンの形成方法を用いることから高密度なプリント配線板を高いスルーピットで得ることが可能となる。

### 実施例

- [0092] 以下、本発明の好適な実施例について更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
- [0093] まず、表1に示す各成分を同表に示す配合量で混合し、実施例1〜3並びに比較例1及び2の感光性樹脂組成物の溶液を得た。なお、(C)成分である2, 4-ジエチルチオキサントンの配合量は表2に示す。
- [0094] [表1]

材 料		配 合 量
(A)成分	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/スチレンを重量比 25/50/25 の割合で共重合させた、分散度 2.19、重量平均分子量 55,000、固形分酸価 163.1 mg KOH/g の共重合体を 2-メトキシエタノール及びトルエン溶液（重量比 3/2）に不揮発分 45 重量%になるように溶解させたもの	固形分 56 g
(B)成分	2, 2-ビス（4-（メタクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン	44 g
(C)成分	2-（o-クロロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体	3.2 g
	2, 4-ジエチルチオキサントン （一般式（I）において R <sup>2</sup> 及び R <sup>4</sup> が共にエチル基である化合物）	所 定 量 （表 2 参照）
発色剤	ロイコクリスタルバイオレット	0.4 g
染料	マラカイトグリーン	0.05 g
溶 剤	アセトン	10 g
	トルエン	7 g
	N, N-ジメチルホルムアミド	3 g
	メタノール	3 g

[0095] [表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
2,4-ジエチルチオキサントン 配合量(g)・・・P	1.3	2.1	2.9	0.9	3.3

[0096] 次に、得られた感光性樹脂組成物の溶液を、16  $\mu$ m 厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人社製、製品名 GS-16）上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥器で10分間乾燥して、感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物層の膜厚は、24  $\mu$ m であった。

- [0097] 感光性樹脂組成物層の露光波長に対するO. D. 値は、UV分光光度計((株)日立製作所製、製品名U-3310分光光度計)を用いて測定した。測定側に支持フィルム及び感光性樹脂組成物の層からなる感光性エレメントを置き、リファレンス側に支持フィルムを置き、吸光度モードにより波長550〜300nmの光までを連続測定し、波長365nmの光及び波長405nmの光における値を読みとることにより測定した。
- [0098] 一方、銅箔(厚さ35  $\mu$  m)を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板(日立化成工業(株)製、製品名MCL-E-67)の銅表面を#600相当のブラシを持つ研磨機(三啓(株)製)を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥させた。次いで、銅張積層板を80℃に加温した後、上記で得られた感光性エレメントを、その感光性樹脂組成物層が銅張積層板の表面上に密着するようにして、120℃で0.4MPaの圧力下で積層した。
- [0099] 感光性エレメントが積層された銅張積層板を冷却し23℃になった時点で、ポリエチレンテレフタレート面に、濃度領域0.00〜2.00、濃度ステップ0.05、タブレットの大きさ20mm×187mm、各ステップの大きさが3mm×12mmである41段ステップタブレットを有するフォトツールと解像度評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が6/6〜35/35(単位:  $\mu$  m)の配線パターンを有するフォトツールを密着させ、更にその上に、波長365nm以下の光を99.5%以上カットするためにシグマ光機社製シャープカットフィルタSCF-100S-39Lを置き、5kWショートアークランプを光源とする平行光露光機(オーク製作所製、製品名EXM-1201)を用いて、前記41段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が14段、17段、20段となる露光量で露光を行った。41段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が17段となる露光量を感度とした。なお、照度の測定はシャープカットフィルタを透過した光について、波長405nm対応プローブを適用したウシオ電機社製紫外線照度計UIT-101を用いて行い、照度×露光時間を露光量とした。
- [0100] 次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30℃で1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液を24秒間スプレーすることにより、露光部以外の部分を除去した。
- [0101] 解像度は、現像処理によって露光部以外の部分をきれいに除去することができ、なおかつラインが蛇行、カケを生じることなく生成されたライン幅間のスペース幅の最も

小さい値により評価した。感度及び解像度の評価は、共に、数値が小さいほど良好な値である。

[0102] 現像後のレジストの断面形状は、日立製作所製走査型電子顕微鏡S-500Aを用いて観察した。レジストの断面形状は矩形に近いことが望ましい。

[0103] 実施例1〜3並びに比較例1及び2の感光性エレメントのO. D. 値、感度、解像度及びレジストの断面形状の各データを表3に示す。なお、参考のためにそれぞれ感光性樹脂組成物中の2, 4-ジエチルチオキサントンの配合量P[g]、感光性エレメントの感光性樹脂組成物層の膜厚Q[ $\mu$ m]、それらの積Rも示す。

[0104] [表3]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
2,4-ジエチルチオキサントンの 配合量(g)・・・P		1.3	2.1	2.9	0.9	3.3
膜厚( $\mu$ m)・・・Q		24	24	24	24	24
R(=P×Q)		31.2	50.4	69.6	21.6	79.2
O.D.値	365nm	0.62	0.96	1.31	0.47	1.47
	405nm	0.28	0.43	0.59	0.22	0.67
感度(mJ/cm <sup>2</sup> )		1270	975	802	1498	740
解像度 ( $\mu$ m)	ST=14/41	15	15	18	18	20
	ST=17/41	18	18	20	22	20
	ST=20/41	20	18	22	25	25
レジスト形状		矩形	矩形	矩形	矩形	逆台形

[0105] 次に、表4に示す各成分を同表に示す配合量で混合し、実施例4〜6並びに比較例3及び4の感光性樹脂組成物の溶液を得た。なお、(C)成分である2, 4-ジエチルチオキサントンの配合量は表6に示す。

[0106] [表4]

材 料		配 合 量
(A)成分	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/スチレンを 重量比 25/47/28 の割合で共重合させた 分散度 2.19、重量平均分子量 25,000 の共重合体	固 形 分 56g
(B)成分	2, 2-ビス(4-(メタクリロキシペンタエトキシ) フェニルプロパン)	44g
(C)成分	2-( <i>o</i> -クロロフェニル)-4,5-ジフェニル イミダゾール 2 量 体	3.7g
	2,4-ジエチルチオキサントン (一般式(I)において R <sup>2</sup> 及び R <sup>4</sup> が 共にエチル基である化合物)	所 定 量 (表 6 参 照)
発 色 剤	ロイコクリスタルバイオレット	0.4g
染 料	マラカイトグリーン	0.05g
溶 剤	アセトン	10g
	トルエン	7g
	メタノール	3g

[0107] また、表5に示す各成分を同表に示す配合量で混合し、実施例7並びに比較例5及び6の感光性樹脂組成物の溶液を得た。なお、(C)成分である2, 4-ジエチルチオキサントンの配合量は表7に示す。

[0108] [表5]



材 料		配 合 量
(A)成分	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/スチレンを 重量比 25/47/28 の割合で共重合させた 分散度 2.19、重量平均分子量 25,000 の共重合体	固 形 分 56 g
(B)成分	2, 2-ビス(4-(メタクリロキシペンタエトキシ) フェニルプロパン)	44 g
(C)成分	2, 4, 6-トリメチルベンゾイルー ジフェニルーフオスフィンオキサイド	5.0 g
	2,4-ジエチルチオキサントン (一般式(I)において R <sup>2</sup> 及び R <sup>4</sup> が 共にエチル基である化合物)	所 定 量 (表 7 参 照)
発色剤	ロイコクリスタルバイオレット	0.4 g
染料	マラカイトグリーン	0.05 g
溶 剤	アセトン	10 g
	トルエン	7 g
	メタノール	3 g

- [0109] 次に、得られた実施例4〜7及び比較例3〜6の感光性樹脂組成物の溶液を、16  $\mu$ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人社製、製品名GS-16)上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥器で10分間乾燥して、感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物層の膜厚は、25  $\mu$ mであった。
- [0110] 得られた感光性エレメントにおける感光性樹脂組成物層の露光波長に対するO. D. 値を実施例1と同様にして測定した。また、得られた感光性エレメントを用いたこと以外は、実施例1と同様にして感度、解像度及びレジスト形状について評価した。なお、実施例4〜7及び比較例3〜6の照度の測定は、ウシオ電機社製紫外線照度計UIT-101に代えて、ウシオ電機社製紫外線積算光量計UIT-150とウシオ電機社製受光器UVD-S405とを組合わせて用いて測定した。
- [0111] 実施例4〜7並びに比較例3〜6の感光性エレメントのO. D. 値、感度、解像度及びレジストの断面形状の各データを表6及び7に示す。なお、参考のためにそれぞれ

感光性樹脂組成物中の2, 4-ジエチルチオキサントンの配合量P[g]、感光性エレクトロンの感光性樹脂組成物層の膜厚Q[ $\mu$ m]、それらの積Rも示す。

[0112] [表6]

項目		実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 3	比較例 4
2,4-ジエチルチオキサントン 配合量(g)・・・P		1.3	2.1	2.9	0.9	4
膜厚( $\mu$ m)・・・Q		25	25	25	25	25
R(=P×Q)		32.5	52.5	72.5	22.5	100
O.D.値	365nm	0.62	0.96	1.31	0.47	1.79
	405nm	0.28	0.43	0.59	0.24	0.86
感度(mJ/cm <sup>2</sup> )		493	382	296	542	216
解像度( $\mu$ m)	ST=14/41	10	15	15	18	20
	ST=17/41	15	15	18	18	20
	ST=20/41	18	18	20	20	25
レジスト形状		矩形	矩形	矩形	矩形	逆台形

[0113] [表7]

項 目		実 施 例 7	比 較 例 5	比 較 例 6
2,4-ジエチルチオキサントン 配 合 量 (g)・・・P		3	1	5
膜 厚 (μ m)・・・Q		25	25	25
R (=P × Q)		75	25	125
O.D. 値	365nm	1.38	0.51	1.82
	405nm	0.61	0.31	0.92
感 度 (mJ/cm <sup>2</sup> )		296	542	216
解 像 度 (μ m)	ST=14/41	15	18	20
	ST=17/41	18	18	20
	ST=20/41	20	20	25
レジスト形 状		矩 形	矩 形	逆 台 形

[0114] 上記の表に示した結果からわかるように、実施例1〜3に対して(A)成分及び膜厚を変更した実施例4〜7でも感度及び解像度に優れること、及び略矩形のレジスト形状となることが確認された。なお、実施例4〜7では実施例1〜3と比較すると感度が小さい値となっているが、これは照度の測定の際の測定機器が変わり、(C)成分の配合量を変えたためであると考えられる。

#### 産業上の利用可能性

[0115] 本発明の感光性エレメントは、特に波長400〜450nmの光による露光に対して感度及び解像度が優れ、現像後のレジストの断面形状が矩形である。従って、本発明の感光性エレメントを用いることで、プリント配線板の製造を好適に行うことができる。

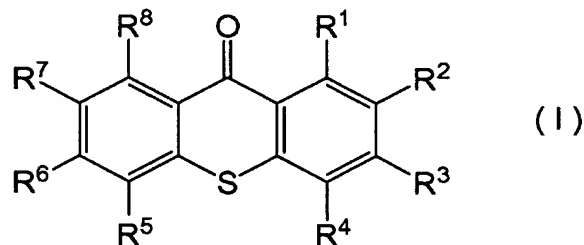
## 請求の範囲

[1] 支持体と、

該支持体上に設けられた(A)バインダポリマ、(B)分子内に1つ以上の重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物から構成される感光性樹脂組成物層と、  
を少なくとも備える感光性エレメントであって、

前記感光性樹脂組成物が、前記(C)成分として下記一般式(I)：

[化1]



[上記式(I)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を示す。]

で表されるチオキサントン系化合物を含有しており、

前記(A)成分及び前記(B)成分の総量100重量部に対して前記チオキサントン系化合物の重量部をP、感光性樹脂組成物層の膜厚をQ[ $\mu\text{m}$ ]、としたときの、PとQとの積であるRが、下記式(1)：

$$25.5 \leq R \leq 79.0 \quad \dots (1)$$

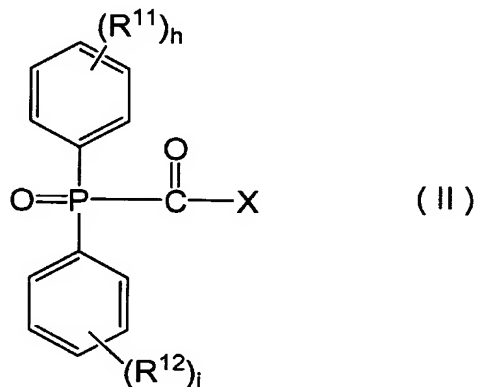
の条件を満たすことを特徴とする感光性エレメント。

- [2] (A)バインダポリマの重量平均分子量が5,000～300,000である請求項1に記載の感光性エレメント。
- [3] (B)光重合性化合物がビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物を必須成分とする請求項1又は2に記載の感光性エレメント。
- [4] (B)光重合性化合物が分子内に1つのエチレン性不飽和結合を有する化合物及び分子内に2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物を必須成分とする請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性エレメント。

[5] (C) 光重合開始剤が2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体を含む請求項1〜4のいずれか1項に記載の感光性エレメント。

[6] (C) 光重合開始剤が下記一般式(II) :

[化2]

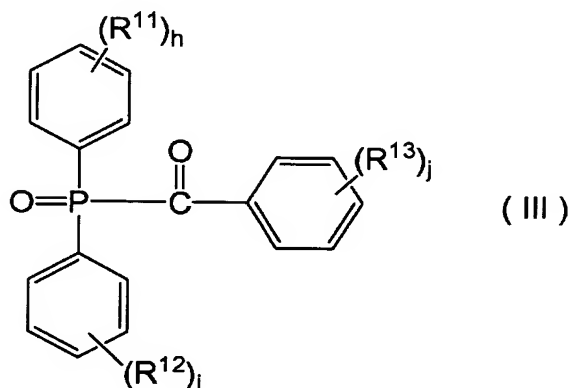


[上記式(II)中、X、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>はそれぞれ独立に1価の有機基を示し、h及びiはそれぞれ独立に0〜5の整数を示す。]

で表されるアシルフォスフィンオキサイド化合物を含む請求項1〜5のいずれか1項に記載の感光性エレメント。

[7] 前記一般式(II)で表されるアシルフォスフィンオキサイド化合物が下記一般式(III) :

[化3]



[上記式(III)中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>はそれぞれ独立に1価の有機基を示し、h、i及びjはそれぞれ独立に0〜5の整数を示す。]

で表されるアシルフォスフィンオキサイド化合物である請求項6に記載の感光性エメント。

- [8] 前記Rが下記式(2)の条件を満たす請求項1〜7のいずれか1項に記載の感光性エメント。

$$28.0 \leq R \leq 77.0 \quad \dots (2)$$

- [9] 前記Rが下記式(3)の条件を満たす請求項1〜7のいずれか1項に記載の感光性エメント。

$$31.2 \leq R \leq 75.0 \quad \dots (3)$$

- [10] 光源の発振スペクトルにおける波長400nm〜450nmの面積積分強度aが、波長300nm以上400nm未満の面積積分強度bの10倍以上である光により露光される請求項1〜9のいずれか1項に記載の感光性エメント。

- [11] 波長400〜415nmの光により露光される請求項1〜9のいずれか1項に記載の感光性エメント。

- [12] 窒化ガリウム系半導体レーザから発せられる光により露光される請求項1〜9のいずれか1項に記載の感光性エメント。

- [13] 青色レーザから発せられる光により露光される請求項1〜9のいずれか1項に記載の感光性エメント。

- [14] 光源が発する波長365nm以下の光を、90%以上カットした光により露光される請求項1〜9のいずれか1項に記載の感光性エメント。

- [15] 複数のミラーを配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法で露光される請求項1〜9のいずれか1項に記載の感光性エメント。

- [16] 回路形成用基板上に、請求項1〜15のいずれか1項に記載の感光性エメントの感光性樹脂組成物層を積層する積層工程と、

前記感光性樹脂組成物層の所定部分に光を照射して露光部を形成させる露光工程と、

前記感光性樹脂組成物層の前記露光部以外の部分を除去する現像工程と、  
を少なくとも備えることを特徴とするレジストパターンの形成方法。

- [17] 請求項16記載のレジストパターンの形成方法によりレジストパターンの形成された回路形成用基板を、エッチング処理又はめっき処理することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

[図1]

1

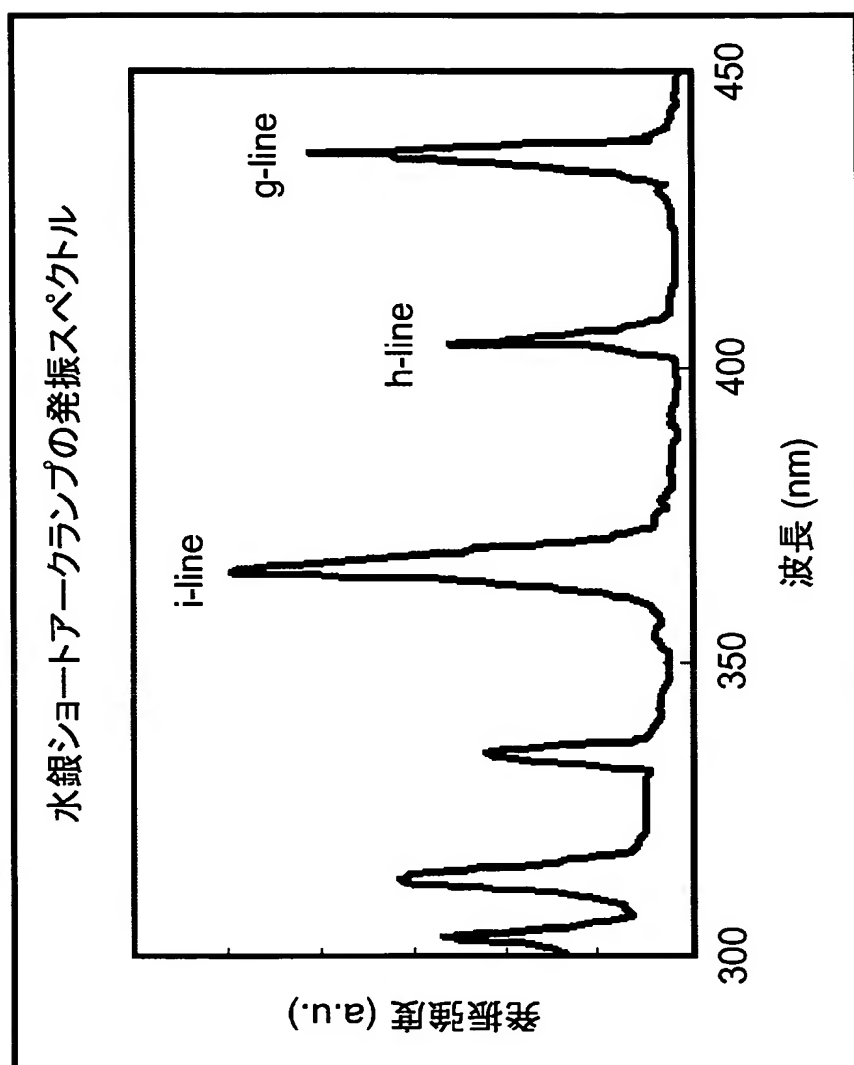




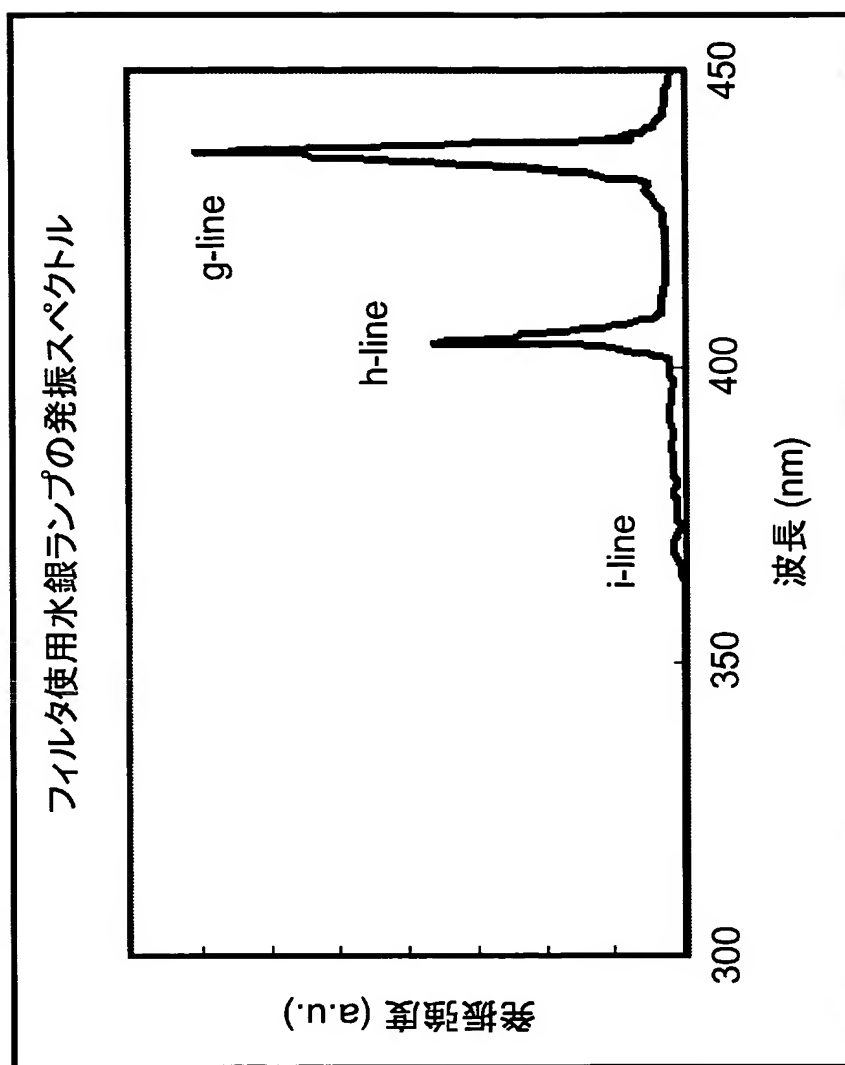
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013677

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/031

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2-62545 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 02 March, 1990 (02.03.90), Full text (Family: none)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7
X Y	JP 2003-262956 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 September, 2003 (19.09.03), Full text (Family: none)	1-5, 8-17 6, 7
X Y	JP 2-35454 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 February, 1990 (06.02.90), Full text; all drawings (Family: none)	1-3, 8-17 4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 October, 2004 (14.10.04)

Date of mailing of the international search report  
02 November, 2004 (02.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013677

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-159637 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 June, 1989 (22.06.89), Full text (Family: none)	1-3, 8-17 4-7
X Y	JP 2001-201851 A (Asahi Kasei Corp.), 27 July, 2001 (27.07.01), Full text (Family: none)	1-4, 5, 8-17 6, 7
X Y	JP 7-248623 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 September, 1995 (26.09.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-4, 5, 8-17 6, 7
X Y	JP 2-161441 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 June, 1990 (21.06.90), Full text (Family: none)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7
X Y	JP 2-161437 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 June, 1990 (21.06.90), Full text (Family: none)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7
X Y	JP 2-113251 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 25 April, 1990 (25.04.90), Full text; all drawings (Family: none)	1-4, 8-17 5-7
Y A	JP 2001-133968 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 May, 2001 (18.05.01), Full text (Family: none)	6, 7, 10-14 1-5, 8, 9, 15-17
Y A	JP 2002-351086 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Full text; all drawings & EP 1243971 A2 & US 2002/180944 A1	10-13, 15 1-9, 14, 16, 17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/031

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2-62545 A (旭化成工業株式会社) 1990. 03. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7
X Y	JP 2003-262956 A (日立化成工業株式会社) 2003. 09. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 8-17 6, 7
X Y	JP 2-35454 A (積水化学工業株式会社) 1990. 02. 06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-3, 8-17 4-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
14. 10. 2004

国際調査報告の発送日  
02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
伊藤 裕美

2H 3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 1-159637 A (ダイセル化学工業株式会社) 1989. 06. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 8-17 4-7
X Y	J P 2001-201851 A (旭化成株式会社) 2001. 07. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 5, 8-17 6, 7
X Y	J P 7-248623 A (旭化成工業株式会社) 1995. 09. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 5, 8-17 6, 7
X Y	J P 2-161441 A (ダイセル化学工業株式会社) 1990. 06. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7
X Y	J P 2-161437 A (ダイセル化学工業株式会社) 1990. 06. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7
X Y	J P 2-113251 A (日立化成工業株式会社) 1990. 04. 25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 8-17 5-7
Y A	J P 2001-133968 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 05. 18, 全文 (ファミリーなし)	6, 7, 10-14 1-5, 8, 9, 15-17
Y A	J P 2002-351086 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 12. 04, 全文, 全図 & EP 1243971 A2 & US 2002/180944 A1	10-13, 15 1-9, 14, 16, 17